

中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，

其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申 請 日：西元 2003 年 03 月 17 日
(Application Date)

申 請 案 號：092105825
Application No.

申 請 人：國立成功大學
Applicant(s)

局 長

Director General

蔡 繼 生

發文日期：西元 2004 年 2 月 16 日
Issue Date

發文字號：
Serial No. 09320145360

發明專利說明書



(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：_____ ※IPC分類：_____

※ 申請日期：_____

壹、發明名稱

(中文) 氢氣感測器

(英文) Hydrogen Sensor

貳、發明人(共 4 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 劉文超

(英文)

住居所地址：(中文) 台南市林森路一段 153 巷 15 弄 9 號

(英文)

國籍：(中文) 中華民國 (英文)

參、申請人(共 1 人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 國立成功大學

(英文)

住居所或營業所地址：(中文) 台南市 701 大學路 1 號

(英文)

國籍：(中文) 中華民國 (英文)

代表人：(中文) 高強

(英文)

繢發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 陳慧英
(英文)

住居所地址：(中文) 台南市府連路 182 巷 8 號
(英文)

國籍：(中文) 中華民國 (英文)

發明人 3

姓名：(中文) 林坤緯
(英文)

住居所地址：(中文) 雲林縣斗六市南京路 435 號
(英文)

國籍：(中文) 中華民國 (英文)

發明人 4

姓名：(中文) 陸俊岑
(英文)

住居所地址：(中文) 台北縣新店市三民路 117 巷 1 弄 12 號 3 樓
(英文)

國籍：(中文) 中華民國 (英文)

發明人 5

姓名：(中文)
(英文)

住居所地址：(中文)
(英文)

國籍：(中文) (英文)

發明人 6

姓名：(中文)
(英文)

住居所地址：(中文)
(英文)

國籍：(中文) (英文)

肆、中文發明摘要

一種氫氣感測器，包含一半導體基板、一形成於該半導體基板上的半導體緩衝層、一形成於該半導體緩衝層上的半導體薄膜層、一形成於該半導體薄膜層上部分區域的半導體歐姆接觸頂層、一形成於該半導體歐姆接觸頂層上部分區域且作為陰極電極的歐姆金屬接觸層，及一形成於該半導體薄膜層上之部分區域作為陽極電極的蕭特基金屬接觸層；氫氣接觸蕭特基金屬接觸層後被解離成氫原子，進而改變蕭特基能障之高度而可改變元件的電流-電壓特性，以感測氫氣濃度。

伍、英文發明摘要

陸、(一)、本案指定代表圖爲：第二二圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 1 氣氣感測器
- 11 半導體基板
- 12 半導體緩衝層
- 13 半導體薄膜層
- 14 半導體歐姆接觸頂層
- 15 歐姆金屬接觸層
- 16 氧化層
- 17 蕭特基金屬接觸層

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化
學式：

捌、聲明事項

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為：_____

本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

主張專利法第二十四條第一項優先權。

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

主張專利法第三十五條之一第一項優先權。

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

主張專利法第三十六條微生物。

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明（1）

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種氫氣感測器，特別是指一種二極體式氫氣感測器。

【先前技術】

5 氢氣感測器已大量使用於工廠、實驗室、醫院以及運輸工具中，以達到預警的效果。

目前傳統的氫氣感測器，大部分是屬於被動式元件的氫氣感測器，尚須與其他的附加設備或轉換電路才能進行氫氣濃度的分析或放大，因此造成體積必須加大、價格10 昂貴，而且無法達到智慧化的要求。

半導體氫氣感測器以結構而言，可概分為金屬-半導體蕭特基能障二極體、金屬-氧化層-半導體肖特基能障二極體、金屬-氧化層-半導體電容，以及金屬-氧化層-半導體場效電晶體等四類，電晶體式氫氣感測器主要是以臨限電壓（threshold voltage）與兩端電容值的改變，來作為感測氫氣的依據，但其製作成本較高，而且感測的靈敏度也較小；而二極體式氫氣感測器，由於在運用上可擷取與電壓的關係呈現指數的變化順向電流，所以電流的改變量較大，而可得到較大之氫氣感測靈敏度，同時，由於其20 逆向電流呈現高線性度與高靈敏度，因此，二極體式氫氣感測器更適合於商業應用。

但是，二極體式氫氣感測器一般是以矽為主要材料，而矽材料最大的缺點是無法在高溫環境下使用，且其靈敏度較低，雖然，目前已可以砷化鎵、磷化銦、氮化鎵及

玖、發明說明（2）

碳化矽等化合物半導體材料解決這個問題，但是，砷化鎵和磷化銦等化合物半導體材料必須在低溫區操作，才會具有較大的靈敏度，氮化鎵及碳化矽等化合物半導體材料則需要在高溫下操作，因此，砷化鎵、磷化銦、氮化鎵及碳化矽等化合物半導體材料仍無法提供足夠的工作溫度區間，解決感測靈敏度的問題。

雖然，目前已知使用磷化銦鎵化合物半導體材料，可以提供較大的工作溫度範圍操作，然而，磷化銦鎵材料僅能固定在銦的莫爾分率為 0.49 之條件下，才能與砷化鎵基板作晶格匹配，因此仍然有使用的極大限制。所以，如何使二極體式氫氣感測器的工作溫度區間增加、感測靈敏度提高，是當前業界與學界共同努力的目標。

【發明內容】

因此，本發明之目的，即在提供一種低漏電流，並具有高感測靈敏度之氫氣感測器。

於是，本發明之一種氫氣感測器，包含一半導體基板、一形成於該半導體基板上的半導體緩衝層、一形成於該半導體緩衝層上的半導體薄膜層、一形成於該半導體薄膜層上部分區域的半導體歐姆接觸頂層、一作為陰極電極的歐姆金屬接觸層，及一作為陽極電極的蕭特基金屬接觸層；該歐姆金屬接觸層形成於該半導體歐姆接觸頂層上部分區域且向下延伸至該半導體歐姆接觸頂層與該半導體薄膜層，該蕭特基金屬接觸層形成於該半導體薄膜層上之部分區域且與該半導體歐姆接觸頂層不相接觸；當氫氣接觸蕭

九、發明說明（3）

特基金屬接觸層後被解離成氫原子，而在該半導體薄膜層界面造成極化作用形成偶極矩層，進而改變蕭特基能障之高度而可改變元件的電流-電壓特性，以感測氫氣濃度。

【實施方式】

5 本發明之前述以及其他技術內容、特點與功效，在以下配合參考圖式之一較佳實施例的詳細說明中，將可清楚的明白。

參閱第一圖，本發明一種氫氣感測器之一較佳實施例，適用於感測氫氣濃度，包含一半導體基板 11、一形成於該半導體基板 11 上的半導體緩衝層 12、一形成於該半導體緩衝層 12 上的半導體薄膜層 13、一形成於該半導體薄膜層 13 上部分區域的半導體歐姆接觸頂層 14、一形成於該半導體歐姆接觸頂層 14 上部分區域且向下延伸至該半導體歐姆接觸頂層 14 與該半導體薄膜層 13 的歐姆金屬接觸層 15、一形成於該半導體薄膜層 13 上部分區域且與該半導體歐姆接觸頂層 14 不相接觸之氧化層 16，及一形成於該氧化層 16 上且與該半導體歐姆接觸頂層 14 不相接觸的蕭特基金屬接觸層 17。

上述氫氣感測器 1 是選用一半絕緣型砷化鎵(GaAs)材料作為該半導體基板 11，並利用金屬有機化學氣相沉積(MOCVD)或分子束磊晶成長法(MBE)的技術，並選用未摻雜之砷化鎵(GaAs)材料，在該半導體基板 11 上成長 0.1 至 $5.0\mu\text{m}$ ，形成該半導體緩衝層 12；接著可選用 n 型、濃度範圍介於 1×10^{15} 至 $5 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 之間、鋁的莫爾分率介於 0

玖、發明說明（4）

至 0.45 之間的砷化鋁鎵($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$)材料，及 / 或 n 型、濃度範圍介於 1×10^{15} 至 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 之間、銦的莫爾分率為 0.49 的磷化銦鎵($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$)材料，在該半導體緩衝層 12 上成長厚度 1000 至 5000Å，形成該半導體薄膜層 13。

接著，選用 n 型、濃度範圍介於 1×10^{17} 至 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 之間砷化鎵(GaAs)材料，在該半導體薄膜層 13 上部分區域成長厚度 100 至 3000Å，形成該半導體歐姆接觸頂層 14。然後，利用傳統光罩微影蝕刻及真空蒸鍍的技術，選用金-鍺-鎳合金(AuGeNi)材料，及 / 或金-鍺合金(AuGe)，於該半導體歐姆接觸頂層 14 上蒸鍍一厚度 1000Å 至 $5 \mu\text{m}$ 之間的合金層，並在 400°C 之環境下退火 1 分鐘，使該合金層向下貫穿該半導體歐姆接觸頂層 14，並延伸至該半導體薄膜層 13，形成該歐姆金屬接觸層 15。

然後，選用二氧化矽(SiO_2)、二氧化鈦(TiO_2)，及 / 或氧化鋅(ZnO)，在該半導體薄膜層 13 上部分區域與該半導體歐姆接觸頂層 14 不相接觸地成長厚度 20 至 500Å，形成該氧化層 16；最後，再選用鉑(Pt)、鈀(Pd)、鎳(Ni)、銠(Rh)、釤(Ru)，及 / 或鉻(Ir)其中之一種，在該氧化層 16 上蒸鍍 100Å 至 $2 \mu\text{m}$ ，形成該作為陽極電極之蕭特基金屬接觸層 17，製備完成本發明氫氣感測器 1。

由於鉑、鈀、鎳、銠、釤，及 / 或鉻等金屬對氫氣具有良好的觸媒活性，所以當氫氣分子吸附於其表面時會被解離為氫原子，同時，大部分的氫原子將會擴散穿透此蕭特基金屬接觸層 17，而該些氫原子擴散至蕭特基金屬接

五、發明說明 (5)

觸層 17 與氧化層 16 之界面時，會造成極化作用而形成一偶極矩層，此偶極矩層可改變蕭特基金屬接觸層 17 與氧化層 16 之界面的電場，進而降低了金屬-半導體接面之蕭特基能障高度，因此可改變本發明氫氣感測器 1 之電流-電壓特性，而達到感測氫氣之目的。

參閱第二圖，說明本發明氫氣感測器 1 於感測到氫氣時的能帶變化，並以蕭特基金屬接觸層 17 以鈀金屬為材料而與氫氣作用為例。在引入氫氣之後，由於鈀金屬對氫氣具有觸媒作用，當氫分子被吸附於鈀金屬表面時會被解離為氫原子，大部分氫原子將會擴散穿透鈀金屬，並於蕭特基金屬接觸層 17 與氧化層 16 界面間形成偶極矩層，此偶極矩層將改變原有電荷分佈之平衡狀態，而達到新的平衡狀態，此一新的平衡狀態減少了半導體的空乏區寬度，進而降低了蕭特基能障高度。

參閱第三圖，上述氫氣感測器 1 於室溫時在不同氫氣含量 air、15、48、97、202、1010，及 9090 ppm H_2/air 之環境下所測量之順向電流-電壓特性曲線結果，由上述可知，氫氣含量愈大，蕭特基能障高度愈小，因此通過界面電流將會相對愈大；由實驗結果可知，本發明氫氣感測器 1 於室溫情況下能感應到極低濃度 15 ppm H_2/air 之氫氣含量，而且電流的變化量在順偏壓 0.2 伏特時更可從 10^{-12} 安培改變至 10^{-9} 安培，而具有極高的感測能力。

第四圖是紀錄本發明氫氣感測器 1 在室溫時對不同氫氣濃度的蕭特基能障高度變化的實驗結果，由此圖可明顯

五、發明說明(6)

看到，當氫氣濃度越高時，所引起的能障高度變化越大。

第五圖是本發明氫氣感測器 1 之溫度對飽和靈敏度影響的實驗結果，飽和靈敏度 S 定義為電流變化量對基準電流之比值，亦即 $S = (I_{H_2} - I_{air})/I_{air}$ ，其中 I_{H_2} 、 I_{air} 分別為氫氣環境下以及空氣中的電流值，由此圖可知，本發明氫氣感測器 1 之靈敏度隨氫氣含量增加而增加，且在室溫、順向偏壓為 0.35V，及 9090ppm 的氫氣含量環境下，飽和靈敏度更高達 156，而隨著溫度升高，因為能障高度變化量逐漸變小，飽和靈敏度也跟著變小。

第六圖是本發明氫氣感測器 1 於 95°C 時對不同氫氣含量(air、15、97、1010，及 9090ppm H₂/air)之環境下所測量之電流-電壓特性曲線圖，在順向偏壓時，電流呈現指數變化，於順向偏壓 0.2 伏特時仍有一百倍的變化量，在逆向偏壓時則呈現線性變化，且變化量也都有一百倍以上，證明本發明氫氣感測器 1 於高溫的情況下感應仍相當明顯，並在應用方面相當穩定。

參閱第七圖，本發明氫氣感測器 1 在溫度為 95°C 時所測量之暫態響應的實驗結果，圖中所示點 a 與點 b 分別代表氫氣的引入及關閉氫氣之瞬間操作點。當氫氣引入時，代表不同氫氣含量的空氣以 500ml/min 的速率流入測試腔中，測試條件為維持一固定順向偏壓 VF=0.35V，由於解離之氫原子形成偶極化矩，電流因為氫氣的導入迅速增加；另一方面，當氫氣關閉時，感測器直接暴露於空氣中，氫原子結合為氫分子，或與氧結合為水分子而脫附於蕭

九、發明說明（7）

特基金屬接觸層 17 表面，因而又造成對應電流的回復。若定義反應時間為達到穩定值 e^{-1} 所需之時間，則由圖可知，本發明氫氣感測器 1 之反應時間約為 302(15ppm H₂/air)、40.3(202ppm H₂/air)、13.2(1010ppm H₂/air)，
5 以及 4.5 秒(9090ppm H₂/air)，顯示本發明氫氣感測器 1 在氫氣的濃度越高時，碰撞的機率相對較高，而且電流的變化較大，意即愈靈敏。

綜上述，由於砷化鋁鎵(AlGaAs)材料具有較大的能隙，及跟砷化鎵晶格相匹配之優點，因此使得本發明氫氣感測器 1 以半絕緣型砷化鎵(GaAs)材料作為半導體基板 11，並配合砷化鋁鎵、磷化銦鎵等材料成長成半導體薄膜層 13，及選用 n 型砷化鎵(GaAs)為半導體歐姆接觸頂層 14，因而在工程設計及應用上甚具彈性；而且，本發明氫氣感測器 1 之半導體歐姆接觸頂層 14，除了可以達到降低
10 電阻效應，增加元件的性能外，更可以直接和以砷化鎵作為基板材料的其他電子元件直接做結合，不但可以得到良好的氫氣感測特性，更可以跟光電元件、功率電晶體以及微波元件相互整合，以形成功能甚為廣泛之積體電路而確實達到本發明之目的。
15

20 惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍及發明說明書內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆應仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

玖、發明說明（8）

第一圖為本發明氫氣感測器之一較佳實施例之結構示意圖；

第二圖是本發明氫氣感測器於感測到氫氣時的能帶圖；

5 第三圖是一實驗曲線圖，說明本發明氫氣感測器於室溫時在不同氫氣含量之環境下所測量的順向電流-電壓特性；

第四圖是一實驗曲線圖，說明本發明氫氣感測器在室溫感測不同氫氣濃度時之對應的蕭特基能障高度變化；

10 第五圖是一實驗曲線圖，說明本發明氫氣感測器之溫度對飽和靈敏度的影響；

第六圖是一實驗曲線圖，說明本發明氫氣感測器於 95°C 時在不同氫氣含量的環境下，感測不同氫氣濃度後其對應的電流-電壓變化特性；及

15 第七圖是一實驗曲線圖，說明本發明氫氣感測器在溫度為 95°C 時所測量之暫態響應。

玖、發明說明(9)

【圖式之主要元件代表符號簡單說明】

- | | |
|-----------|--------------|
| 1 氣氣感測器 | 14 半導體歐姆接觸頂層 |
| 11 半導體基板 | 15 歐姆金屬接觸層 |
| 12 半導體緩衝層 | 16 氧化層 |
| 13 半導體薄膜層 | 17 蕭特基金屬接觸層 |

拾、申請專利範圍

1. 一種氫氣感測器，適用於感測氫氣濃度，包含：

一半導體基板；

一形成於該半導體基板上的半導體緩衝層；

一形成於該半導體緩衝層上的半導體薄膜層；

一形成於該半導體薄膜層上部分區域的半導體歐姆接觸頂層；

一作為陰極電極的歐姆金屬接觸層，是形成於該半導體歐姆接觸頂層上部分區域且向下延伸至該半導體歐姆接觸頂層與該半導體薄膜層；及

一作為陽極電極的蕭特基金屬接觸層，形成於該半導體薄膜層上之部分區域且與該半導體歐姆接觸頂層不相接觸。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之氫氣感測器，更包含一氧化層，形成於該半導體薄膜層上部分區域與該蕭特基金屬接觸層之間，且與該半導體歐姆接觸頂層不相接觸。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之氫氣感測器，其中，該半導體基板是選自半絕緣型砷化鎵(GaAs)材料。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之氫氣感測器，其中，該半導體緩衝層是選自一未摻雜之砷化鎵(GaAs)材料。

5. 如申請專利範圍第 1 或 4 項所述之氫氣感測器，其中，該半導體緩衝層之厚度範圍介於 0.1 至 $5.0\mu\text{m}$ 之間。

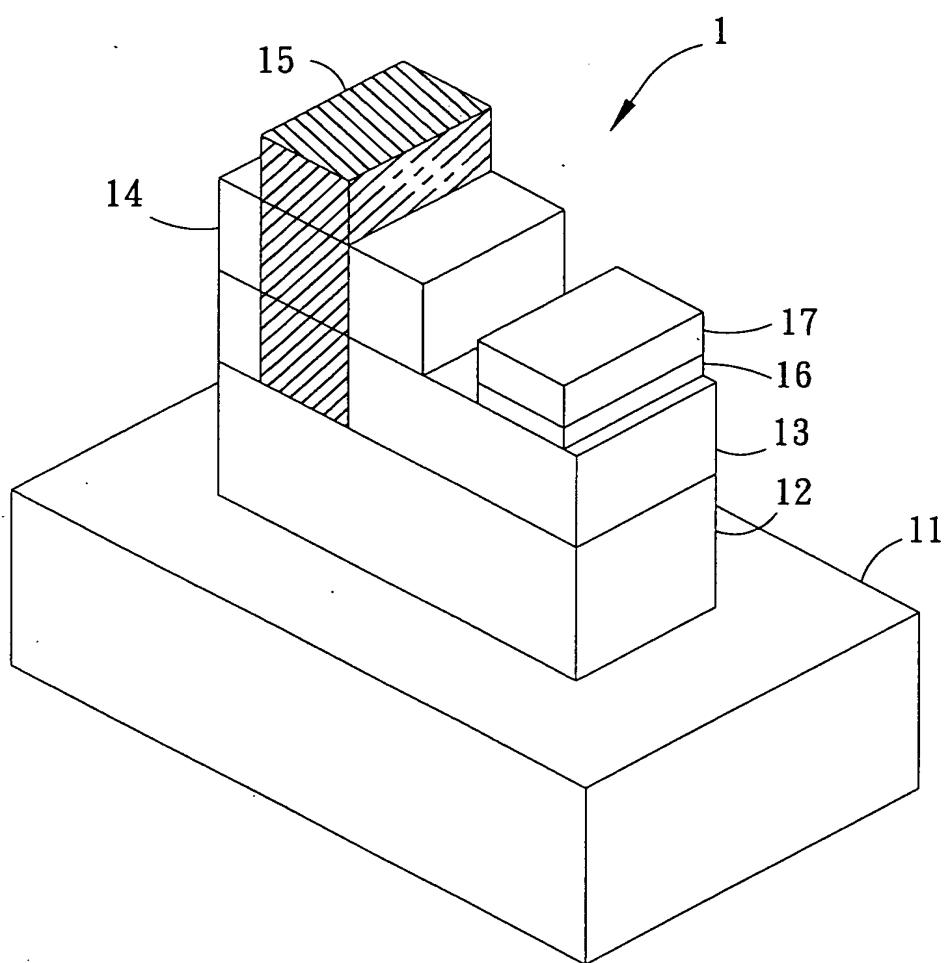
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之氫氣感測器，其中，該半導體薄膜層是選自 n 型砷化鋁鎵($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$)材料，且濃度範圍介於 1×10^{15} 至 $5 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 之間，鋁的莫爾分率介於 0 至 0.45 之間。

拾、申請專利範圍

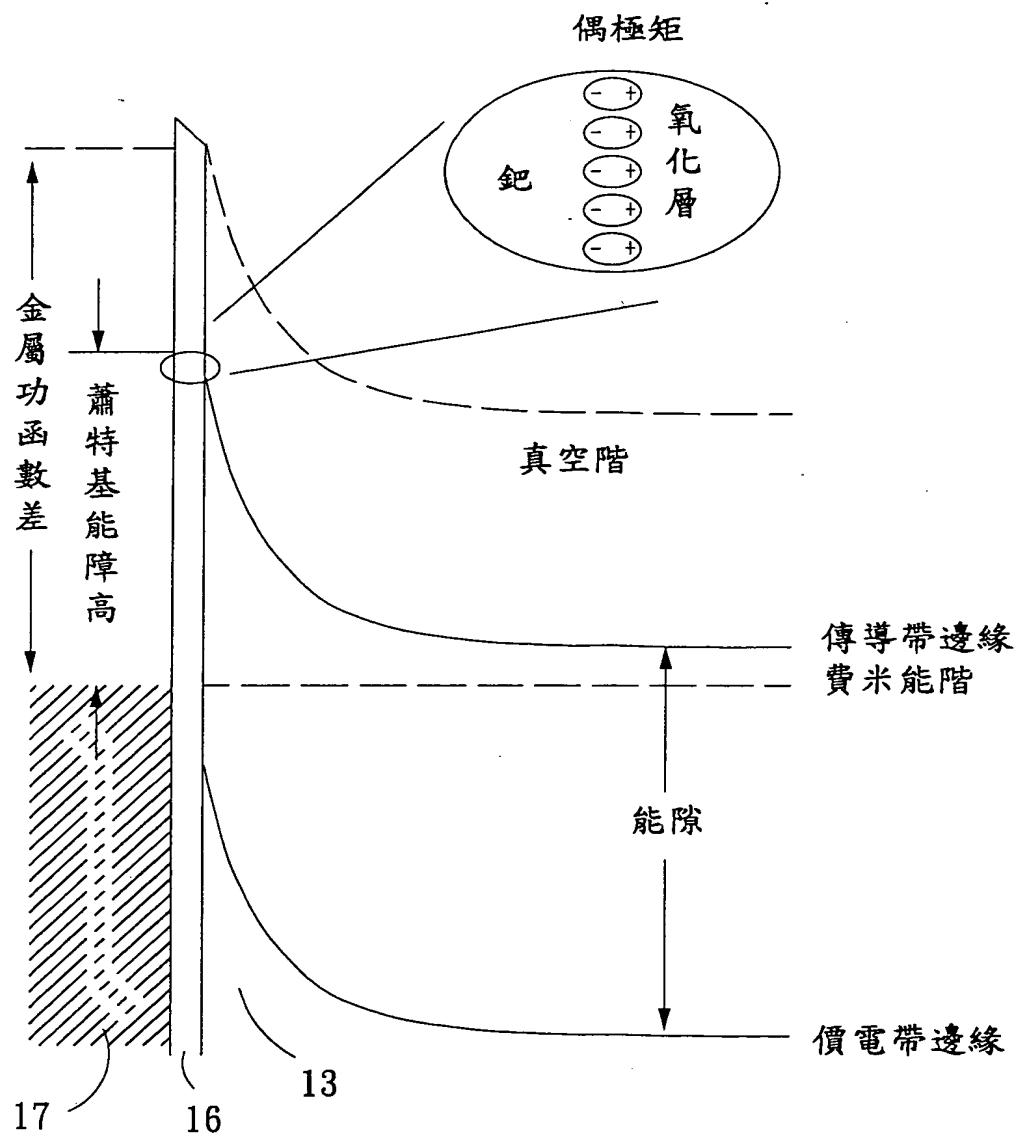
7. 如申請專利範圍第 1 或 6 項所述之氫氣感測器，其中，該半導體薄膜層的厚度介於 1000 至 5000Å 之間。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之氫氣感測器，其中，該半導體薄膜層是選自 n 型磷化銦鎵($In_xGa_{1-x}P$)材料，且濃度範圍介於 1×10^{15} 至 $5 \times 10^{18} cm^{-3}$ 之間，銻的莫爾分率為 0.49。
9. 如申請專利範圍第 1 或 8 項所述之氫氣感測器，其中，該半導體薄膜層的厚度介於 1000 至 5000Å 之間。
10. 如申請專利範圍第 1 項所述之氫氣感測器，其中，該半導體歐姆接觸頂層是選自 n 型砷化鎵(GaAs)材料，且濃度範圍介於 1×10^{17} 至 $1 \times 10^{19} cm^{-3}$ 之間，厚度介於 100 至 3000Å 之間。
11. 如申請專利範圍第 1 項所述之氫氣感測器，其中，該半導體薄膜層是以金屬有機化學氣相沈積法(MOCVD)，及 / 或分子束磊晶成長法(MBE)成長而成。
12. 如申請專利範圍第 1 項所述之氫氣感測器，其中，該歐姆金屬接觸層是選自金 - 銀 - 鎳合金(AuGeNi)，及 / 或金 - 銀合金(AuGe)。
13. 如申請專利範圍第 1 或 12 項所述之氫氣感測器，其中，該歐姆金屬接觸層是以蒸鍍方式形成於該半導體歐姆接觸頂層上。
14. 如申請專利範圍第 1 或 12 項所述之氫氣感測器，其中，該歐姆金屬接觸層之厚度介於 1000Å 至 5μm 之間。
15. 如申請專利範圍第 1 項所述之氫氣感測器，其中，該蕭特基金屬接觸層是選自鉑(Pt)、鈀(Pd)、鎳(Ni)、铑(Rh)、釤(Ru)，及 / 或铱(Ir)。

拾、申請專利範圍

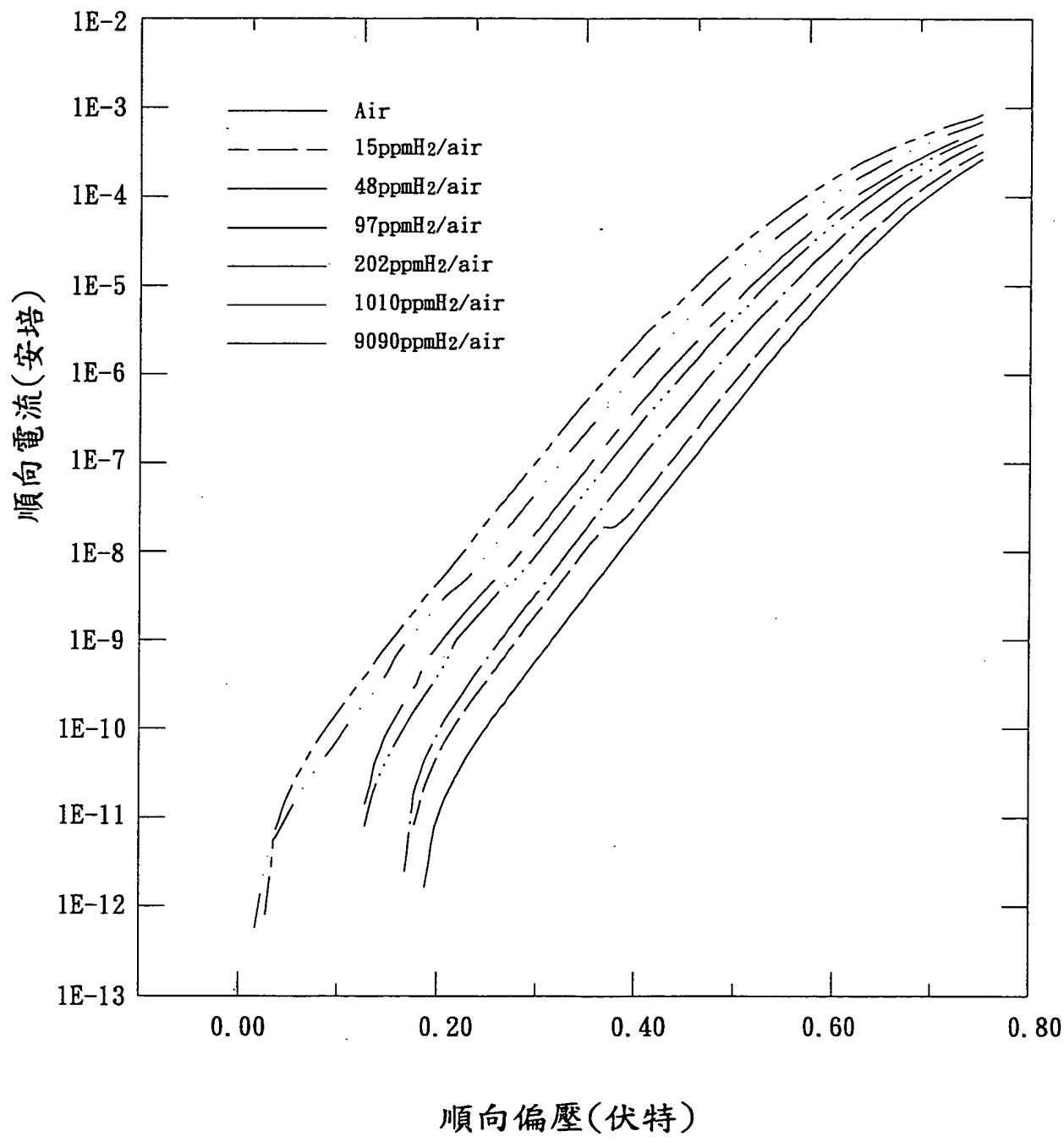
16. 如申請專利範圍第 1 或 15 項所述之氫氣感測器，其中，該蕭特基金屬接觸層的厚度介於 100\AA 至 $2\mu\text{m}$ 之間。
17. 如申請專利範圍第 2 項所述之氫氣感測器，其中，該氧化層是選自二氧化矽 (SiO_2)、二氧化鈦 (TiO_2)，及 / 或 氧化鋅 (ZnO)。
18. 如申請專利範圍第 2 或 17 項所述之氫氣感測器，其中，該氧化層的厚度範圍介於 20 至 500\AA 之間。



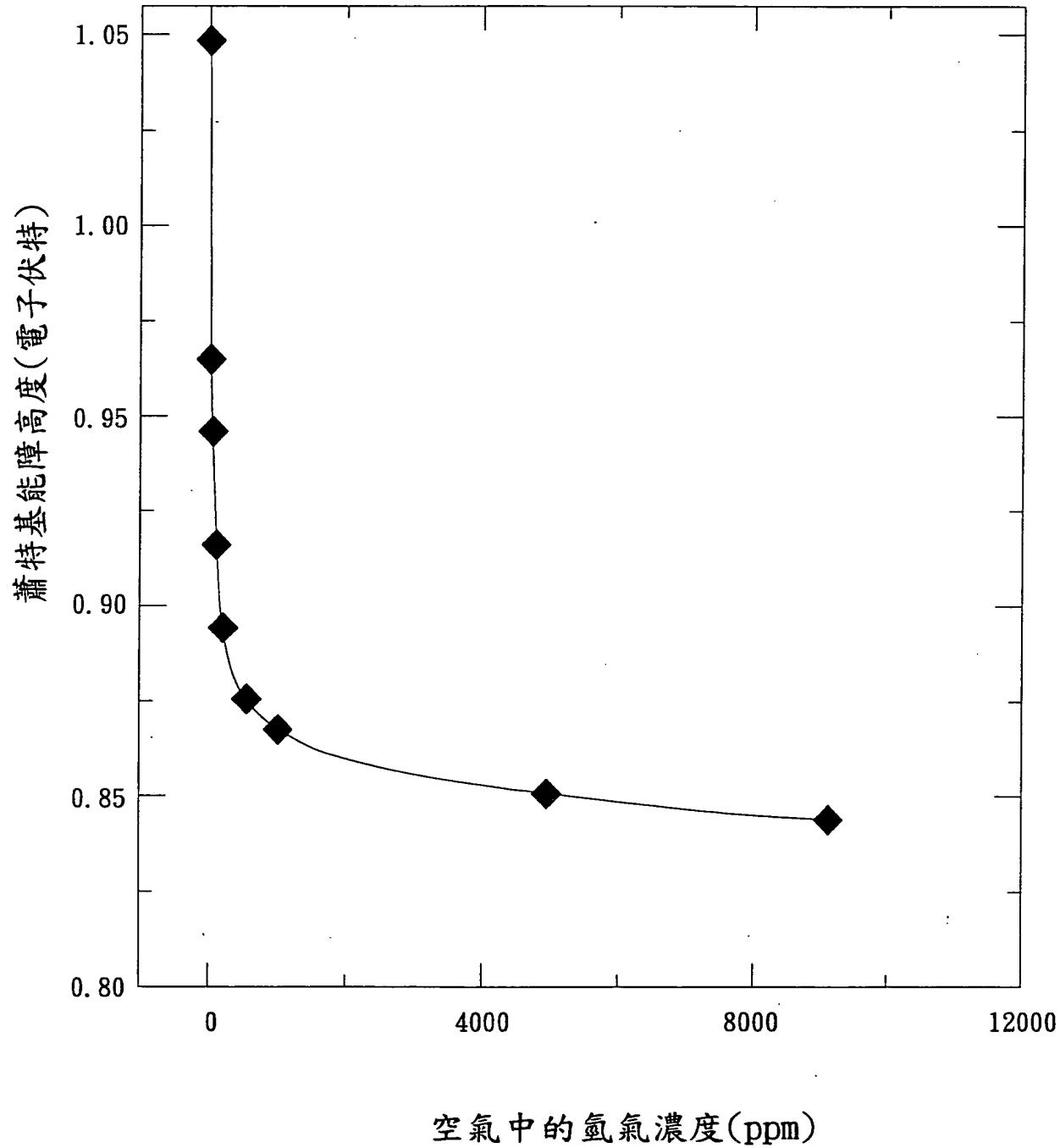
第一圖



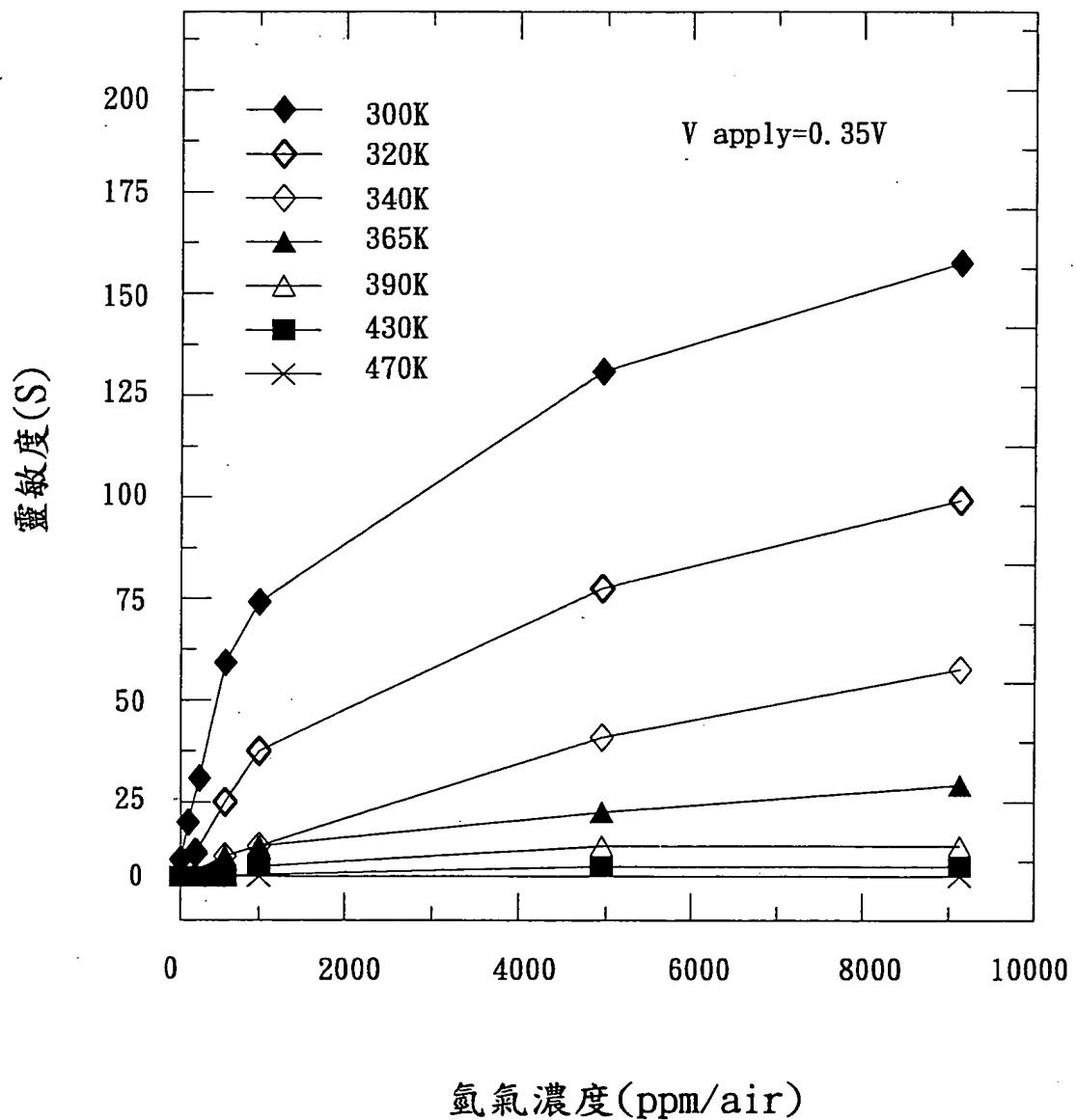
第二圖



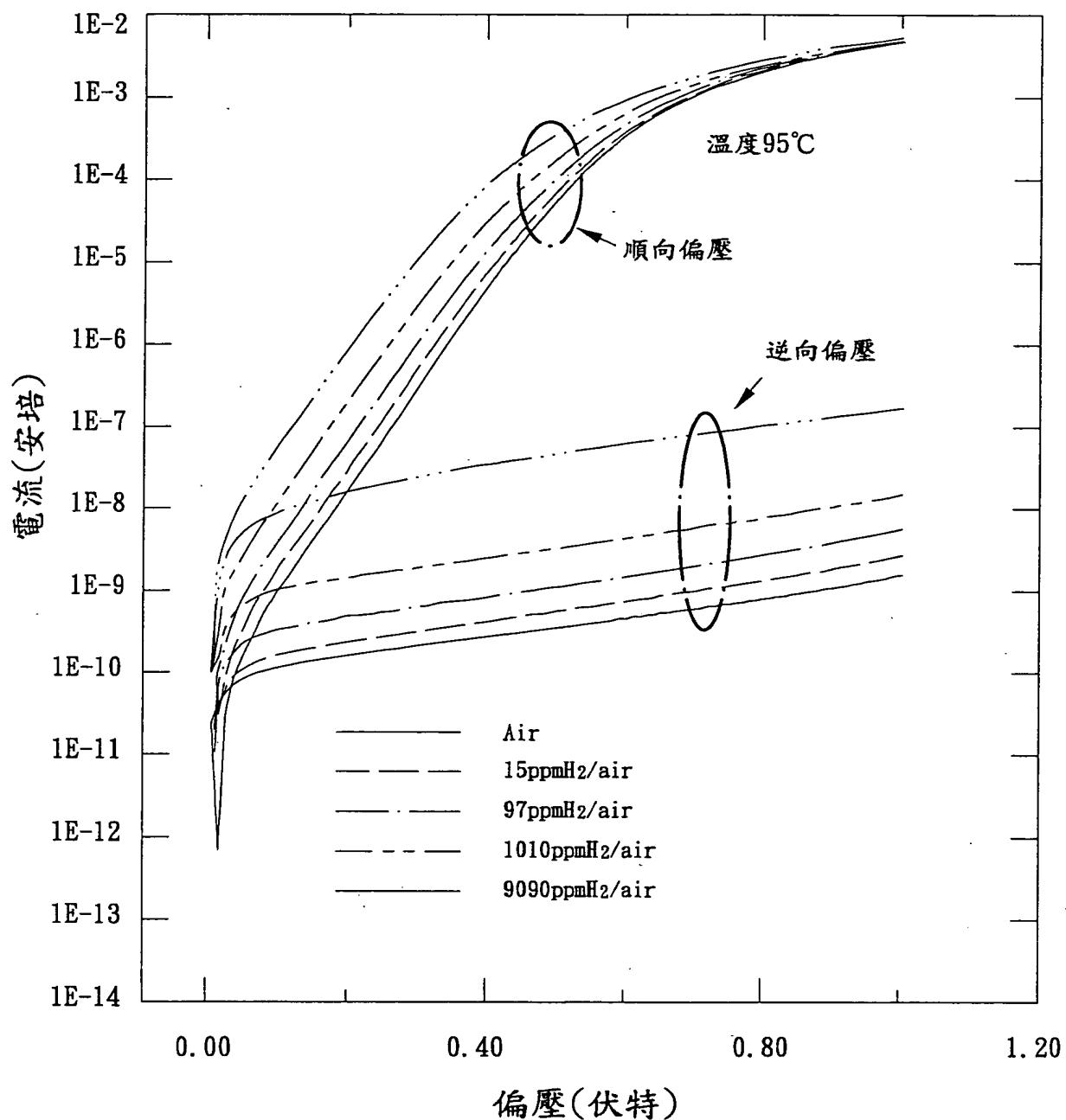
第三圖



第四圖

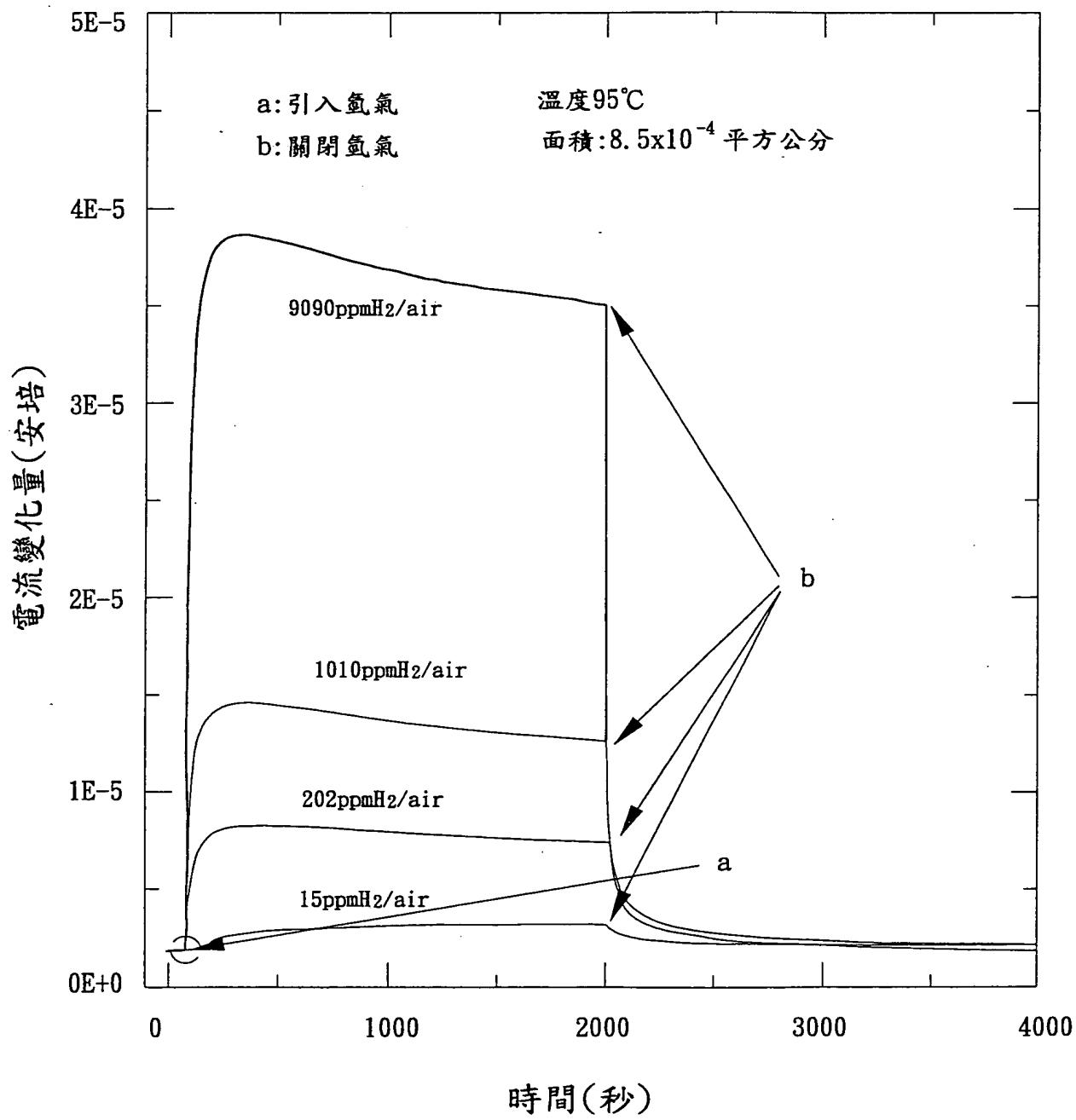


第五圖



第六圖

論壹、圖式



第七圖